



**Europäisches  
Patentamt**

**European  
Patent Office**

**Office européen  
des brevets**

REC'D 09 NOV 2004

WIPO PCT

**Bescheinigung**

**Certificate**

**Attestation**

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

**Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°**

03022301.0

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R C van Dijk

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**BEST AVAILABLE COPY**



Anmeldung Nr:  
Application no.: 03022301.0  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 02.10.03  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Scheuten Glasgroep  
Groethofstraat 21  
5900 AA Venlo  
PAYS-BAS

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Kugel- oder kornförmiges Halbleiterbauelement zur Verwendung in Solarzellen und  
Verfahren zur Herstellung; Verfahren zur Herstellung einer Solarzelle mit  
Halbleiterbauelement und Solarzelle

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)  
revendiquée(s)  
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

H01L31/04

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL  
PT RO SE SI SK TR LI

AC SCG 5301 PTEP

1

02.10.2003

Kugel- oder kornförmiges Halbleiterbauelement zur Verwendung  
in Solarzellen und Verfahren zur Herstellung; Verfahren zur  
Herstellung einer Solarzelle mit Halbleiterbauelement und  
Solarzelle

5

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft ein kugel- oder kornförmiges  
10 Halbleiterbauelement zur Verwendung in Solarzellen und ein  
Verfahren zur Herstellung dieses Halbleiterbauelementes.

Die Erfindung betrifft ferner eine Solarzelle mit  
integrierten kugel- oder kornförmigen Halbleiterbauelementen  
15 und ein Verfahren zur Herstellung dieser Solarzelle.

Die Erfindung betrifft ferner ein Photovoltaikmodul mit  
wenigstens einer Solarzelle mit integrierten  
Halbleiterbauelementen.

20

In photovoltaischen Zellen wird durch Ausnutzung des  
photovoltaischen Effektes solare Strahlungsenergie in  
elektrische Energie umgewandelt. Dazu eingesetzte Solarzellen  
werden vorwiegend aus planaren Wafern hergestellt, in welchen  
25 ein konventioneller p/n-Übergang realisiert wird. Zur  
Herstellung eines p/n-Übergangs und weiterer  
Funktionsschichten hat sich dabei neben dem Aufbringen und  
Bearbeiten einzelner durchgehender Schichtflächen das  
Aufbringen von Halbleitermaterial in kugel- oder kornförmiger  
30 Form als zweckmäßig erwiesen, da dies verschiedenen Vorteile  
mit sich bringt.

AC SCG 5301 PTEP

2

Beispielsweise ist es zur Herstellung von elektronischen Einrichtungen seit langem bekannt, elektronisch aktives Material als Partikel in eine Schicht einzubringen, um die Aktivität des Materials zu erhöhen. Dies ist beispielsweise in der US-Patentschrift US 3,736,476 beschrieben. In einem darin offenbarten Ausführungsbeispiel wird ein Kern und eine den Kern umgebende Schicht so ausgebildet, dass sich ein p/n-Übergang ergibt. Mehrere der so hergestellten Partikel werden so in eine isolierende Trägerschicht eingebracht, dass sie auf beiden Seiten der Schicht aus der Oberfläche herausragen und von weiteren Schichten kontaktiert werden können.

Ferner beschreibt die Deutsche Offenlegungsschrift DE 100 52 914 A1 eine Halbleitereinrichtung, die aus einem Schichtaufbau gebildet wird, der aus einer elektrisch leitfähigen Trägerschicht, einer Isolierschicht, Halbleiterpartikeln und einer elektrisch leitfähigen Deckschicht besteht, wobei die Halbleiterpartikel in die Isolierschicht eingebracht sind und sie sowohl die darunter liegende Trägerschicht als auch die darüber liegende Deckschicht berühren. Die Halbleiterpartikel können beispielsweise aus Silizium oder I-III-VI-Halbleiterpartikeln bestehen, die mit II-VI-Verbindungen beschichtet sind.

Den Hintergrund bei der Verwendung von I-III-VI-Verbindungshalbleitern wie Kupferindiumdiselenid, Kupferindiumsulfid, Kupferindiumgalliumsulfid und Kupferindiumgalliumdieselenid stellen beispielsweise die US-Patentschriften US 4,335,266 (Mickelsen et al) und US 4,581,108 (Kapur) dar, in denen dieser Halbleitertyp und Verfahren zur Herstellung anschaulich beschrieben sind. I-III-VI-Verbindungshalbleiter werden im Folgenden auch als Chalkopyrite oder CIS- bzw. CIGS-Halbleiter bezeichnet.

AC SCG 5301 PTEP

3

Es ist ferner bekannt, unabhängige sphärische Halbleiterbauelemente auszubilden, welche vollständige Halbleiter inklusive der erforderlichen Elektroden darstellen. Beispielsweise ist es aus der Europäischen Patentanmeldung EP 0 940 860 A1 bekannt, einen sphärischen Kern durch Maskierungen, Ätzschritte und das Aufbringen von verschiedenen Materialschichten zu einem sphärischen Halbleiterbauelement auszubilden. Derartige Halbleiterbauelemente können als Solarzellen eingesetzt werden, wenn der p/n-Übergang so gewählt ist, dass er einfallendes Licht in Energie umwandeln kann. Ist der p/n-Übergang so ausgebildet, dass er eine angelegte Spannung in Licht umwandeln kann, kann das Halbleiterbauelement als Licht emittierendes Element eingesetzt werden.

Aufgrund der vielseitigen angestrebten Einsatzbereiche derartiger Halbleiterbauelemente müssen die Elemente vollständig unabhängige Bauteile mit Elektrodenanschlüssen darstellen, welche in andere Anwendungen eingebaut werden können. Dies erfordert eine hohe Komplexität der Halbleiterbauelemente und der erforderlichen Herstellungsprozesse. Aufgrund der geringen Abmaße der verwendeten Kugelformen von wenigen Millimetern ist die Herstellung der sphärischen Bauelemente mit allen Funktionsschichten und Bearbeitungsschritten dabei sehr aufwändig.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Halbleiterbauelement mit hoher Aktivität bereitzustellen, das sich zur flexiblen Verwendung in verschiedenen Solarzellen eignet.

AC SCG 5301 PTEP

4

Aufgabe der Erfindung ist es ferner, ein effizientes Verfahren zur Herstellung eines Halbleiterbauelementes zur Verwendung in Solarzellen bereitzustellen.

5 Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur  
Einbringung eines Halbleiterbauelementes in eine Solarzelle  
bereitzustellen.

Ferner ist es Aufgabe der Erfindung, eine Solarzelle mit  
10 integrierten Halbleiterbauelementen und ein Photovoltaikmodul  
mit wenigstens einer Solarzelle bereitzustellen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch die Merkmale der Hauptansprüche 1, 21, 37 und 45 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein kugel- oder kornförmigen Halbleiterbauelement zur Verwendung in einer Solarzelle gelöst. Das Verfahren zur Herstellung eines derartigen Halbleiterbauelementes ist durch das Aufbringen einer leitenden Rückkontaktschicht auf einen kugel- oder kornförmigen Substratkern, das Aufbringen einer ersten Precursorschicht aus Kupfer oder Kupfergallium, das Aufbringen einer zweiten Precursorschicht aus Indium und die Umsetzung der Precursorschichten mit Schwefel und/oder Selen zu einem I-III-VI-Verbindungshalbleiter gekennzeichnet.

Die Umsetzung der Precursorschichten erfolgt in Anwesenheit  
30 von Selen und/oder Schwefel und wird als Selenisierung oder  
Sulfurisierung bezeichnet. Diese Prozesse können auf  
verschiedene Arten mit auf den jeweiligen Prozess  
abgestimmten Parametern durchgeführt werden. Zu diesen

AC SCG 5301 PTEP

5

Parametern zählen beispielsweise Temperatur, Zeit, Atmosphäre und Druck. Die Selenisierung oder Sulfurisierung kann beispielsweise in Dampf, Schmelzen oder Salschmelzen des jeweiligen Umsetzungselementes oder Salzschmelzen mit  
5 Beimengungen von Schwefel und/oder Selen erfolgen. Die Elemente Schwefel und Selen können dabei sowohl gleichzeitig als auch nacheinander zur Umsetzung eingesetzt werden. In einem besonders bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung erfolgt die Umsetzung in Wasserstoffverbindungen des Selens  
10 oder Schwefels.

Um eine I-III-VI-Verbindungshalbleiterschicht mit definierten Eigenschaften zu erhalten, müssen bestimmte Parameter der Precursorschichten eingestellt werden. Dazu gehören neben der  
15 Zusammensetzung auch die Dicken der einzelnen Schichten. Dabei sind aufgrund der Kugelform und des damit variierenden Durchmessers gegebenenfalls andere Schichtdickenverhältnisse zu wählen als bei bekannten Verfahren zur Ausbildung von planaren I-III-VI-Verbindungshalbleitern.

20

Der zu beschichtende Substratkern besteht in einem besonders bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung aus Glas, insbesondere aus Kalk-Natron-Glas, da dies eine gute Natriumquelle für den Schichtaufbau darstellt. Der  
25 Hauptbestandteil der leitenden Rückkontaktschicht ist vorzugsweise Molybdän. In einem besonders bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung enthält die Rückkontaktschicht zur Haftungsverbesserung bis zu 20 Gew. % Gallium. Die einzelnen Schichten können jeweils durch FVD-  
30 Verfahren wie Sputtern oder Aufdampfen oder CVD-Verfahren aufgebracht werden.

AC SCG 5301 PTEP

6

- Die Precursorschichten können vor der Umsetzung zu einem I-III-VI-Verbindungshalbleiter bei Temperaturen von typischerweise  $> 220\text{ }^{\circ}\text{C}$  legiert werden. Nach der Umsetzung des Precursorschichtsystems zu einem I-III-VI-Verbindungshalbleiter können weitere Bearbeitungsschritte oder Beschichtungen durchgeführt werden. Dazu zählt beispielsweise eine Behandlung mit KCN-Lösung (z.B. 10% KCN Lösung in alkalischer 0,5% KOH-Lösung) zur Entfernung störender Oberflächenschichten wie Kupfer-Schwefel Verbindungen. Ferner können eine Bufferschicht, eine hochohmige und eine niedrigohmige ZnO-Schicht abgeschieden werden.

- Das erfindungsgemäße kugel- oder kornförmige Halbleiterbauelement zur Verwendung in Solarzellen weist somit einen kugel- oder kornförmigen Substratkern auf, der wenigstens mit einer Rückkontaktschicht und einem I-III-VI-Verbindungshalbleiter beschichtet ist. Der Substratkern besteht vorzugsweise aus Glas, Metall oder Keramik und der Durchmesser des Substratkerns liegt in der Größenordnung von 0,05- 1mm. Besonders zweckmäßig hat sich ein Durchmesser von 0,2mm erwiesen. Die Dicke der Rückkontaktschicht liegt in der Größenordnung von 0,1-1 $\mu\text{m}$ . Die I-III-VI-Verbindungshalbleiterschicht besteht beispielsweise aus Kupferindiumdiselenid, Kupferindiumsulfid, Kupferindiumgalliumsulfid oder Kupferindiumgalliumdiselenid. Die Dicke dieser Schicht liegt in der Größenordnung von 1-3 $\mu\text{m}$ .
- Mit den beschriebenen Verfahrensschritten hergestellte kugel- oder kornförmige Halbleiterbauelemente stellen Elemente zur weiteren Verwendung bei der Herstellung von Solarzellen dar. Die Vorteile derartiger Halbleiterbauelemente zur Verwendung



AC SCG 5301 PTEP

7

in Solarzellen liegen beispielsweise darin, dass ein I-III-VI-Verbindungshalbleiter hergestellt werden kann, der sich zur Einbringung in unterschiedliche Solarzellen eignet. Dies beinhaltet unter anderem unterschiedliche Abmessungen von Solarzellen. Die Herstellung von flächigen Solarzellen mit I-III-VI-Verbindungshalbleitern erfolgt herkömmlicherweise in Reaktoren, die zur Einhaltung bestimmter Parameter genau auf die Größe der angestrebten Solarzellen angepasst sein müssen. Großflächige Solarzellenstrukturen erfordern somit auch entsprechend große Reaktoren, in denen beispielsweise bei einer Umsetzung unter Wärmeeinfluss große Gesamtmassen erwärmt und wieder abgekühlt werden müssen. Dies führt zu einem hohen Energiebedarf. Die Herstellung von kugel- oder kornförmigen Halbleiterbauelementen zur späteren Verarbeitung in Solarzellen benötigt dagegen weitaus weniger Energie, da in den entsprechenden Reaktoren vergleichsweise geringe Volumina umgesetzt werden müssen.

Ein weiterer Vorteil ist in der höheren Flexibilität bei der Herstellung zu sehen. Sollen beispielsweise bei herkömmlichen Solarzellenflächen größere oder kleinere Strukturen in einem Reaktor umgesetzt werden, muss ein entsprechender neuer Reaktor bereitgestellt werden, um die erforderlichen Parameter genau einstellen zu können. Dies ist sehr kostenintensiv. Die Herstellung solcher herkömmlichen Dünnschichtmodule ist somit begrenzt durch die zur Anwendung kommenden Apparaturen zur Fertigung der Halbleiterschicht. Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen kugelförmigen Halbleiterbauelemente kann dagegen ein bestehender Reaktor durch weitere ergänzt werden, um die nötige Menge an Bauelementen zu produzieren. Die spätere Herstellung von Solarzellen, für die kein Reaktor erforderlich ist, sondern

AC SCG 5301 PTEP

8

lediglich Anlagen zum Aufbringen von weiteren Schichten, ist also wesentlich vereinfacht.

Durch die Kugelform können ferner zweckmäßige Schichtsysteme  
5 realisiert werden, welche mit flächigen Halbleiterstrukturen unter Umständen nicht erreichbar sind. Beispielsweise ist die erforderliche Dicke der abgeschiedenen Schichten geringer. Dadurch wird beispielsweise der Einsatz einer Rückkontaktschicht aus Molybdän-Galliumschicht möglich, ohne  
10 dass der Widerstand der Schicht zu groß wird, wie es bei flächigen Strukturen der Fall ist.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer Solarzelle mit integrierten kugel- oder kornförmigen  
15 Halbleiterbauelementen werden Halbleiterbauelemente in einer Solarzelle weiterverarbeitet. Das Verfahren sieht das Einbringen von kugelförmigen Halbleiterbauelementen in eine isolierende Trägerschicht vor, wobei die Halbleiterbauelemente wenigstens auf einer Seite der  
20 Trägerschicht aus der Oberfläche der Trägerschicht herausragen, und die kugel- oder kornförmigen Halbleiterbauelemente jeweils aus einem Substratkern bestehen, der wenigstens mit einer leitenden Rückkontaktschicht und einer I-III-VI-  
25 Verbindungshalbleiterschicht beschichtet ist. Teile der Halbleiterbauelemente werden auf einer Seite der Trägerschicht abgetragen, so dass vorzugsweise eine Fläche der Rückkontaktschicht mehrerer Bauelemente freigelegt ist. Auf diese Seite der Trägerschicht kann danach eine  
30 Rückkontaktschicht aufgebracht werden, die in Kontakt mit den freien Rückkontaktflächen der Halbleiterbauelemente steht. Auf die andere Seite der Trägerschicht wird eine Vorderkontaktschicht aufgebracht. Neben der

AC SCG S301 PTEP

9

Vorderkontaktschicht und der Rückkontaktschicht können weitere Funktionsschichten abgeschieden werden.

Die Halbleiterbauelemente werden in einem besonders bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung durch Streuen, Stäuben und/oder Drucken auf die Trägerschicht aufgebracht und danach in die Trägerschicht eingedrückt, so dass sie zu einem bestimmten Grad in die Trägerschicht eingebettet sind. Handelt es sich bei der Trägerschicht um eine thermoplastische Folie, die auf einen weichen Untergrund gelegt wird, können die Halbleiterbauelemente beispielsweise so tief in die Schicht gedrückt werden, dass sie in den weichen Untergrund eindringen und somit auf beiden Seiten der Trägerschicht herausragen.

Die Trägerschicht kann auch als Matrix mit Aussparungen ausgebildet sein, in welche die Halbleiterbauelemente eingebracht und gegebenenfalls befestigt werden. Dies kann beispielsweise durch einen Erwärmungs- und/oder Pressvorgang erfolgen.

Beim Abtragen von Teilen der Halbleiterbauelemente kann zusätzlich ein Teil der Trägerschicht mit abgetragen werden. Das Abtragen kann beispielsweise durch Schleifen, Polieren, Ätzen, thermischen Energieeintrag oder photolithographische Prozesse erfolgen, während die Rückkontaktschicht und die Vorderkontaktschicht jeweils durch FVD- oder CVD-Verfahren abgeschieden werden können. Werden als Rückkontakt- oder Vorderkontaktschicht beispielsweise leitfähige Polymeren eingesetzt, haben sich Verfahren wie das Aufpinseln oder Aufsprühen als vorteilhaft erwiesen.

AC SCG 5301 PTEP

10

- Die erfindungsgemäße Solarzelle mit integrierten kugel- oder kornförmigen Halbleiterbauelementen weist somit eine isolierende Trägerschicht auf, in welche die Halbleiterbauelemente eingebracht sind, wobei die
- 5 Halbleiterbauelemente wenigstens auf einer Seite der Trägerschicht aus der Schicht herausragen. Sie weist ferner eine Vorderkontaktschicht auf der einen und eine Rückkontaktschicht auf der anderen Seite auf. Auf der Seite der Rückkontaktschicht weisen mehrere Halbleiterbauelemente
- 10 eine Fläche auf, die frei von I-III-VI-Verbindungshalbleiter ist und somit die Rückkontaktschicht des Halbleiterbauelementes freigibt. Diese Flächen stehen mit der Rückkontaktschicht der Solarzelle in direktem Kontakt.
- 15 In einem besonders bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung besteht die Trägerschicht aus einem isolierenden Material wie beispielsweise einem Polymer. Die kugelförmigen Halbleiterbauelemente wurden vorzugsweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt, und die
- 20 Vorderkontaktschicht besteht beispielsweise aus einem TCO (Transparent Conductive Oxide). Die Rückkontaktschicht besteht aus einem leitenden Material wie einem Metall, einem TCO oder einem Polymer mit leitfähigen Partikeln. Die Solarzelle kann neben der Vorderkontaktschicht und der
- 25 Rückkontaktschicht weitere Funktionsschichten aufweisen.

Sind alle Verfahrensschritte abgeschlossen, ist eine Solarzelle mit integrierten Halbleiterbauelementen erzeugt, die insbesondere gegenüber planaren Halbleiterstrukturen

30 verschiedene Vorteile aufweist. Der wesentliche Vorteil neben der vereinfachten Herstellung liegt in den gekrümmten Oberflächen der Halbleiterbauelemente, auf welche einfallendes Licht unabhängig von der Einfallsrichtung

AC SCG 5301 PTEP

11

auftreffen kann. So kann auch diffuse Lichteinstrahlung besser zur Stromerzeugung genutzt werden.

Weitere Vorteile, Besonderheiten und zweckmäßige  
5 Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den  
Unteransprüchen und der nachfolgenden Darstellung bevorzugter  
Ausführungsbeispiele anhand der Abbildungen.

Von den Abbildungen zeigt:

10

Fig. 1 in Abbildung (a) ein besonders bevorzugtes  
Ausführungsbeispiel eines Schichtaufbaus zur  
Herstellung ein kugelförmigen Halbleiterbauelements  
und in Abbildung (b) ein mit dem erfindungsgemäßen  
15 Verfahren hergestelltes Halbleiterbauelement; und

Fig. 2 in den Abbildungen (a)-(d) die erfindungsgemäßen  
Verfahrensschritte bei der Einbringung eines  
kugelförmigen Halbleiterbauelementes in eine  
20 Solarzelle.

In Fig. 1 ist in Abbildung (a) ein besonders bevorzugtes  
Ausführungsbeispiel eines Schichtaufbaus 10 zur Herstellung  
eines kugel- oder kornförmigen Halbleiterbauelements 11  
25 dargestellt. Der Schichtaufbau 10 ist auch als  
Precursorschichtaufbau für die spätere Umsetzung zu einem I-  
III-VI-Verbindungshalbleiter anzusehen. Im ersten Schritt des  
erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines  
kugelförmigen Halbleiterbauelements 11 wird ein kugelförmiger  
30 Substratkern 20 mit einem Rückkontakt 30 beschichtet. Das  
kugelförmige Substrat besteht vorzugsweise aus Glas, es kann  
sich jedoch auch um andere Materialien wie Metalle oder  
Keramiken handeln. Beim Einsatz von Glas kann beispielsweise

AC SCG 5301 PTEP

12

Kalk-Natron-Glas verwendet werden, was eine gute Natriumquelle für den späteren Schichtaufbau darstellt. Es können auch andere Glaszusammensetzungen zur Anwendung kommen.

5

Das Substrat ist im Wesentlichen kugelförmig, die Form kann jedoch auch von der reinen Kugelform abweichen. Je nach Herstellungsprozess sind die hervorgehenden Kugeln auch als kornförmig zu bezeichnen. Es können auch Hohlkörper aus den genannten Materialien eingesetzt werden. Der Durchmesser der Kugeln liegt in der Größenordnung von 0,05-1mm, wobei vorzugsweise ein Durchmesser von etwa 0,2mm gewählt wird.

Der Rückkontakt 30 wird so auf das kugelförmige Substrat aufgebracht, dass die gesamte Oberfläche der Kugel beschichtet ist. Bei dem Material für den Rückkontakt handelt es sich vorzugsweise um Molybdän, es können jedoch auch andere geeignete leitfähige Materialien wie beispielsweise Wolfram oder Vanadium verwendet werden.

20

Die Beschichtung des Substratkerns 20 kann durch PVD-Verfahren wie dem Sputtern oder Aufdampfen erfolgen. Auch CVD-Verfahren können angewendet werden, wobei festgestellt werden kann, dass das Sputtern einer Vielzahl von kleinen Substratkugeln ein sehr zeitaufwändiger Prozess ist, der sich im Hinblick auf den möglichen Durchsatz weniger eignet als andere Verfahren. Die Dicke der Rückkontaktschicht liegt in der Größenordnung von 0,1-1µm.

Um die Haftung darauf folgender Schichten zu der Rückkontaktschicht zu verbessern, kann auf die Molybdänschicht eine Galliumschicht aufgebracht werden. In einem besonders bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung

AC SCG 5301 PTEP

13

wird das Gallium zur Haftungserhöhung in die Molybdänschicht eingebracht. Dies kann einen Galliumgehalt von bis zu 20 Gew.% beinhalten. Diese Lösung wird in der Praxis bei flächigen Solarzellen herkömmlicherweise vermieden, da es den Widerstand des Rückkontaktes nachteilig erhöht. Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Halbleiterbauelemente hat sich eine Gallium-Molybdänschicht jedoch als vorteilhaft erwiesen, da dünnere Schichten als bei flächigen Halbleitern realisiert werden können, deren vergrößerter Widerstand keine gravierenden Nachteile mit sich bringt.

Als Halbleiterverbindung wird erfindungsgemäß ein I-III-VI-Verbindungshalbleiter gewählt. Zu diesen auch als Chalkopyrite bezeichneten Halbleitern zählen beispielsweise Kupferindiumdiselenid, Kupferindiumsulfid, Kupferindiumgalliumsulfid und Kupferindiumgalliumdieselenid.

Zur Herstellung einer derartigen CuGa/InS/Se<sub>2</sub>-Schicht auf dem Substrat werden zuerst Precursorschichten aus Kupfer, Gallium und/oder Indium aufgebracht, die in einem anschließenden Selenisierungs- oder Sulfurisierungsprozess zu dem angestrebten Halbleiter umgewandelt werden. Die Precursorschichten können mit den gleichen Verfahren wie der Rückkontakt aufgebracht werden, so dass auch hier PVD-Verfahren wie Sputtern und Verdampfen oder CVD-Verfahren zur Anwendung kommen können. Als erste Precursorschicht wird das kugelförmige Substrat in einem besonders bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung mit Kupfer beschichtet. Um die Haftung zwischen dieser ersten Schicht und dem Rückkontakt zu verbessern, kann vorher eine dünne Kupfer-Gallium-Schicht als Haftvermittler aufgebracht werden.

AC SCG 5301 PTEP

14

In einem ersten Ausführungsbeispiel der Erfindung wird auf die Kupferschicht eine zweite Precursorschicht 50 in Form von Indium abgeschieden. Ein abwechselndes Aufbringen von Cu/In Schichtpaketen (z.B. Cu/In/Cu/In) ist ebenfalls möglich. Die

5 CU/In-Schichten werden anschließend mit Schwefel zu CuInS geschwefelt werden und eine sogenannte CIS-Schicht gebildet. Die aus den Precursoren und dem Sulfurierungsprozess resultierende CIS-Schicht 60 ist auf dem Halbleiterbauelement 11 in der Abbildung (b) dargestellt. Das

10 Precursorschichtsystem aus Kupfer und Indium kann vor der Sulfurisierung optional bei einer erhöhten Temperatur von typischerweise  $T > 220^\circ$  legiert werden, was für die Haftung und spätere Umsetzung mit Selen und/oder Schwefel vorteilhaft ist. Dieser Schritt ist jedoch nicht zwingend erforderlich.

15 Die Schichtdicken der Cu- und In-Schicht werden durch die angestrebte Schichtdicke des CIS-Halbleiters bestimmt. Vorzugsweise liegt die Schichtdicke der CIS-Schicht 60 in der Größenordnung von 1-3µm. Es hat sich dazu als zweckmäßig

20 erwiesen, dass das Atomverhältnis Cu/In in der Größenordnung von 1-2 liegt. Besonders bevorzugt sind Atomverhältnisse von Kupfer zu Indium zwischen 1,2-1,8.

In einem zweiten Ausführungsbeispiel der Erfindung wird auf

25 die Rückkontaktschicht 30 als erste Precursorschicht 40 eine Kupfer- oder eine Kupfer-Gallium-Schicht aufgebracht. Auf diese erste Precursorschicht folgt wiederum ein zweiter Precursor 50 in Form einer Indiumschicht, wobei die beiden Schichten anschließend zu CuIn/GaSe<sub>2</sub> selenisiert werden und

30 eine CIGS-Schicht bilden. Das Kupfer-Indium/Gallium-Schichtsystem kann auch hier optional bei einer erhöhten Temperatur von typischerweise  $T > 220^\circ$  legiert werden.



AC SCG 5301 PTRP

15

In diesem Ausführungsbeispiel sind die Schichtdicken ebenfalls abhängig von dem angestrebten Atomverhältnis  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$  nach der Selenisierung. Es hat sich als zweckmäßig erweisen, dass dieses Verhältnis  $< 1$  ist. Die Schichtdicke der CIGS-Schicht nach der Selenisierung liegt vorzugsweise in der Größenordnung von  $1\text{-}3\mu\text{m}$ . Es hat sich herausgestellt, dass der Kupfergehalt der fertigen CIGS-Schicht kleiner als das stöchiometrisch notwendige Maß eingestellt werden kann.

10 Die Umsetzung der mit den Precursoren beschichteten Kugeln  
kann durch Selenisierung mit Selen und/oder Sulfurisierung  
mit Schwefel erfolgen. Dabei können verschiedene Verfahren  
zur Anwendung kommen. In einem besonders bevorzugten  
Ausführungsbeispiel der Erfindung werden die Kugeln im Vakuum  
15 oder unter Atmosphärendruck mit einem Dampf des jeweiligen  
Elementes (Se und/oder S) umgesetzt. Diese Umsetzung erfolgt  
mit bestimmten Parametern wie beispielsweise Temperatur,  
Zeit, Prozessdauer, Druck und Partialdruck. Die Umsetzung  
kann ferner in einer Schmelze der Elemente erfolgen. Eine  
20 weitere Möglichkeit der Umsetzung stellt die Salzschmelze  
dar, welche S und/oder Se beinhaltet.

In einem weiteren Ausführungsbeispiel der Erfindung werden die Kugeln in Wasserstoffverbindungen des Schwefels und/oder des Selen umgesetzt. Dies kann beispielsweise unter Atmosphärendruck oder bei einem Druck kleiner als Atmosphärendruck erfolgen. Bei der Umsetzung können sowohl Schwefel als auch Selen nacheinander oder gleichzeitig zum Einsatz kommen.

30

In einem besonders bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung werden als nächster Prozessschritt nach der Umsetzung der Kugeln nachteilig wirkende Oberflächenschichten

AC SCG 5301 PTEP

16

entfernt. Dabei kann es sich beispielsweise um CuS-Verbindungen handeln, die beim Umsetzungsprozess entstanden sind. Eine Möglichkeit der Entfernung derartiger Schichten liegt in der Behandlung mit KCN-Lösung. Wurde eine

- 5 Sulfurisierung durchgeführt, ist dieser Behandlungsschritt notwendig, während er nach einer Selenisierung als optional angesehen werden kann.

- In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel wird im nächsten
- 10 Schritt eine Bufferschicht auf den CIS- oder CIGS-Halbleiter abgeschieden. Als Schichtmaterialien können beispielsweise CdS, ZnS, ZnSe, ZnO oder CdZnS verwendet werden. Weitere mögliche Materialien sind in In-Se-Verbindungen oder In-S-Verbindungen zu sehen. Diese Bufferschichten können durch
- 15 Beschichtungsverfahren wie CVD, PVD, naßchemisch (chemical bath deposition) oder andere geeignete Methoden abgeschieden werden. Als besonders vorteilhaft hat sich die Abscheidung durch Chemical Bath Deposition erwiesen. Die Dicke der Bufferschicht liegt vorzugsweise in der Größenordnung von 10-
- 20 200nm.

- In einem weiteren besonders bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung wird im nächsten Schritt hochohmiges ZnO (i-ZnO) auf dem Schichtaufbau abgeschieden. Für die Abscheidung
- 25 dieser Schicht können Verfahren wie PVD (reaktiv oder keramisch), CVD oder Chemical Bath Deposition eingesetzt werden. Die Dicke der Schicht liegt vorzugsweise in der Größenordnung von 10-100nm.

- 30 Nach der Abscheidung von hochohmigen ZnO (ca. 50nm) wird in einem besonders bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung eine weitere Schicht niedrigohmiges ZnO (ZnO:Al) abgeschieden. Hier können die gleichen Depositionsmethoden

AC SCG 5301 PTEP

17

wie bei hochohmigem ZnO zur Anwendung kommen. Die Dicke dieser Schicht (TCO) liegt in der Größenordnung von 0,1-2µm.

Mit den beschriebenen Verfahrensschritten hergestellte kugelförmige Halbleiterbauelemente stellen Elemente zur weiteren Verwendung bei der Herstellung von Solarzellen dar. Die erfindungsgemäßen Halbleiterbauelemente können auf verschiedene Arten in Solarzellen weiterverarbeitet werden. Beispielsweise werden die kugelförmigen Halbleiterbauelemente in einem weiteren Aspekt der Erfindung in eine Solarzelle eingebettet, wie es in den Abbildungen (a)-(d) der Fig. 2 dargestellt ist.

In der Abbildung (a) der Fig. 2 ist die Einbringung der Halbleiterbauelemente 11 in eine isolierende Trägerschicht 70 dargestellt. Dabei hat es sich als zweckmäßig erwiesen, als Trägerschicht eine flexible Folie zu verwenden. Die Trägerschicht besteht vorzugsweise aus einem thermoplastischen Polymer, bei dem es sich beispielsweise um ein Polymer aus der Gruppe der Polycarbonate oder Polyester handeln kann. Auch prepolymerisierte Harze aus der Gruppe der Epoxide, Polyurethane, Polyacryle und/oder Polyimide können verwendet werden. Desweiteren kann ein flüssiges Polymer verwendet werden, in welches die Kugeln eingedrückt werden und welches danach aushärtet.

Die Halbleiterbauelemente 11 werden vorzugsweise so in die Trägerschicht 70 eingebracht, dass sie wenigstens auf einer Seite der Trägerschicht aus der Oberfläche der Schicht herausragen. Die Partikel können dazu beispielsweise durch Streuen, Stäuben und/oder Drucken aufgebracht und danach eingedrückt werden. Zum Eindrücken der Körper in die Trägerschicht kann diese beispielsweise erwärmt werden.

AC SCG 5301 PTEP

18

In einem weiteren Ausführungsbeispiel der Erfindung werden die Partikel in eine vorgefertigte Matrix einer Trägerschicht eingebracht, in der sich Aussparungen befinden, in welche die  
5 Partikel eingefügt werden. Zur Befestigung der Körper an der Trägerschicht kann ein Erwärmungs- und/oder Pressvorgang durchgeführt werden.

Sollen die Halbleiterbauelemente auf beiden Seiten der  
10 Trägerschicht herausragen, kann sich die Trägerschicht beim Einbringen der Bauelemente beispielsweise auf einer flexiblen Unterlage befinden, so dass die Halbleiterbauelemente so weit in die Trägerschicht eingedrückt werden können, dass Teile davon auf der Unterseite der Trägerschicht austreten.

15

In einem besonders bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung werden als nächster Schritt Teile der Halbleiterbauelemente auf einer Seite der Trägerschicht abgetragen. Dabei können auch Teile der Trägerschicht  
20 abgetragen werden. Dies ist in der Abbildung (b) der Fig. 2 durch einen Pfeil dargestellt. Die Trägerschicht 70 wird dabei vorzugsweise bis zu einer Schichtdicke abgetragen, bei der Teile der eingebrachten Körper mit abgetragen werden. In dem dargestellten Ausführungsbeispiel erfolgt ein Abtrag bis  
25 auf die gepunktet dargestellte Rückkontaktschicht 30 des Halbleiterbauelements 11. Falls die Halbleiterbauelemente so in die Trägerschicht eingebracht wurden, dass sie auf beiden Seiten der Schicht herausragen, ist es auch möglich, die Halbleiterbauelemente auf einer Seite ohne zusätzliche  
30 Abtragung der Trägerschicht zu bearbeiten, so dass die Halbleiterbauelemente nach der Abtragung entweder weiter aus der Trägerschicht herausragen oder mit ihr abschließen.

AC SCG 5301 PTEP

19

- Der Abtrag der Halbleiterkörper bzw. der Trägerschicht kann auch zu anderen Zeitpunkten erfolgen, die vor der Aufbringung eines späteren Rückkontakts 80 auf dieser Seite liegen. Der Abtrag der Halbleiterbauelemente und/oder der Trägerschicht
- 5 kann durch mechanische Verfahren wie das Schleifen oder Polieren, Ätzen, thermischen Energieeintrag beispielsweise durch Laser oder Strahlung oder photolithographische Prozesse erfolgen.
- 10 In einem weiteren Verfahrensschritt wird eine leitende Rückkontaktschicht 80 auf die Seite mit den abgetragenen Halbleiterbauelementen aufgebracht. Als leitendes Material für diesen Rückkontakt können beispielsweise Stoffe aus
- 15 diversen Polymerklassen verwendet werden. Besonders geeignet sind Epoxidharze, Polyurethane, und/oder Polyimide, die mit geeigneten leitfähigen Partikeln wie Kohlenstoff, Indium, Nickel, Molybdän, Eisen, Nickelchrom, Silber, Aluminium und/oder entsprechenden Legierungen bzw. Oxiden versehen
- 20 sind. Eine weitere Möglichkeit stellen intrinsische leitfähige Polymere dar. Dazu zählen beispielsweise Polymere aus der Gruppe der PANis. Zur Anwendung können ferner Materialien wie TCOs oder geeignete Metalle kommen. Der Rückkontakt kann bei TCOs und Metallen mit PVD- oder CVD-
- 25 Verfahren aufgebracht werden.
- Im einem weiteren Verfahrensschritt wird eine leitende Vorderkontaktschicht 90 auf die Seite der Trägerschicht aufgebracht, auf welcher keine Halbleiterbauelemente abgetragen wurden. Auch dies kann mit Methoden wie PVD oder
- 30 CVD erfolgen. Als leitendes Material des Vorderkontakts können beispielsweise diverse TCOs (Transparent Conductive Oxides) eingesetzt werden.

AC SCG 5301 PTEP

20

Vor oder Nach der Abscheidung eines Vorder- und eines Rückkontaktes können weitere Funktionsschichten abgeschieden werden. Die Wahl der zusätzlichen Funktionsschichten ist insbesondere abhängig von den verwendeten

5 Halbleiterbauelementen. Funktionsschichten wie z.B.

Bufferschichten, welche bereits auf den Halbleiterkörpern abgeschieden wurde, müssen gegebenenfalls zur Herstellung der Solarzelle mit integrierten Halbleiterbauelementen nicht mehr abgeschieden werden. Nach allen erforderlichen Abscheidungs-

10 und Bearbeitungsschritten ist eine Solarzelle entstanden, aus welcher ein Photovoltaikmodul erzeugt werden kann. Eine oder mehrere der Solarzellen können beispielsweise in Serie verschaltet und zu einem Modul zusammengefügt werden, an dem erzeugter Strom abgegriffen wird.

15

AC SCG 5301 PTEP

21

## Bezugszeichenliste:

	10	Schichtaufbau, Precursorschichtaufbau
5	11	Halbleiterbauelement
	20	Substrat, Substratkern
	30	Rückkontaktschicht eines Halbleiterbauelementes
	40	Erste Precursorschicht
	50	Zweite Precursorschicht
10	60	I-III-VI-Verbindungshalbleiter, CIS- oder CIGS-Schicht
	70	Trägerschicht, isolierend
	80	Rückkontaktschicht einer Solarzelle
	90	Vorderkontaktschicht einer Solarzelle
15		

AC SCG 5301 PTEP

22

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines kugel- oder  
kornförmigen Halbleiterbauelements (11) zur Verwendung  
5 in einer Solarzelle, gekennzeichnet durch  
folgenden Schritte:  
-Aufbringen einer leitenden Rückkontaktschicht (30) auf  
einen kugel- oder kornförmigen Substratkern (20);  
-Aufbringen einer ersten Precursorschicht (40) aus  
10 Kupfer oder Kupfergallium;  
-Aufbringen einer zweiten Precursorschicht (50) aus  
Indium;  
-Umsetzung der Precursorschichten (40) und (50) mit  
Schwefel und/oder Selen zu einem I-III-VI-  
15 Verbindungshalbleiter.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch  
gekennzeichnet, dass der Hauptbestandteil der  
leitenden Rückkontaktschicht (30) Molybdän ist.  
20
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch  
gekennzeichnet, dass die leitende  
Rückkontaktschicht (30) zur Haftungsverbesserung bis zu  
20 Gew.% Gallium enthält.  
25
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen  
Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die  
Schichten (30;40;50) jeweils durch PVD- und/oder CVD-  
Verfahren aufgebracht werden.  
30
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen  
Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein  
Schichtaufbau (10) aus Precursorschichten (40;50) vor



AC SCG 5301 PTEP

23

der Umsetzung zu einem I-III-VI-Verbindungshalbleiter legiert wird.

- 5 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein Schichtaufbau (10) aus Precursorschichten (40;50) vor der Umsetzung zu einem I-III-VI-Verbindungshalbleiter bei einer Temperatur  $T > 220\text{ °C}$  legiert wird.
- 10 7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung des Schichtaufbaus (10) aus Precursorschichten (40;50) zu einem I-III-VI-Verbindungshalbleiter in Dampf des Umsetzungselementes
- 15 Schwefel und/oder Selen erfolgt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung des Schichtaufbaus (10) unter Atmosphärendruck erfolgt.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung des Schichtaufbaus (10) unter Vakuum erfolgt.
- 25 10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung des Schichtaufbaus (10) aus Precursorschichten (40;50) zu einem I-III-VI-Verbindungshalbleiter in einer Schmelze des
- 30 Umsetzungselementes Schwefel und/oder Selen erfolgt.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die

AC SCG 5301 PTEP

24

Umsetzung des Schichtaufbaus (10) aus  
Precursorschichten (40;50) zu einem I-III-VI-  
Verbindungshalbleiter in einer Salzschnmelze mit  
Beimengungen des Umsetzungselementes Schwefel und/oder  
5 Selen erfolgt.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen  
Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die  
Umsetzung des Schichtaufbaus (10) aus  
10 Precursorschichten (40;50) zu einem I-III-VI-  
Verbindungshalbleiter in Wasserstoffverbindungen des  
Umsetzungselementes Schwefel und/oder Selen erfolgt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch  
15 gekennzeichnet, dass die Umsetzung des  
Schichtaufbaus (10) unter Atmosphärendruck erfolgt.

14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch  
gekennzeichnet, dass die Umsetzung des  
20 Schichtaufbaus (10) unter einem Druck kleiner als  
Atmosphärendruck erfolgt.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen  
Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach  
25 der Umsetzung des Schichtsystems (10) zu einem I-III-  
VI-Verbindungshalbleiter eine Behandlung mit KCN-Lösung  
durchgeführt wird.

16. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen  
30 Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach  
der Umsetzung des Schichtsystems (10) zu einem I-III-  
VI-Verbindungshalbleiter eine Bufferschicht  
abgeschieden wird.

17. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Umsetzung des Schichtsystems (10) zu einem I-III-VI-Verbindungshalbleiter eine hochohmige ZnO-Schicht abgeschieden wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass nach der hochohmigen ZnO-Schicht eine niedrigohmige ZnO-Schicht abgeschieden wird.
19. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht (hier meine ich Bufferschicht, und/oder die hochohmige und die niedrigohmige Schicht) durch PVD- oder CVD-Verfahren abgeschieden wird.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht durch Chemical Bath Deposition abgeschieden wird.
21. Kugel- oder kornförmiges Halbleiterbauelement zur Verwendung in Solarzellen, dadurch gekennzeichnet, dass das Halbleiterbauelement (11) einen kugel- oder kornförmigen Substratkern (20) aufweist, der wenigstens mit einer Rückkontaktschicht (30) und einem I-III-VI-Verbindungshalbleiter beschichtet ist.
22. Halbleiterbauelement nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Substratkern (20) aus Glas, Metall oder Keramik besteht.

AC SCG 5301 PTEP

25

23. Halbleiterbauelement nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Substratkern (20) aus Kalk-Natron-Glas besteht.

5

24. Halbleiterbauelement nach einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchmesser des Substratkerns (20) in der Größenordnung von 0,1 - 1mm, insbesondere bei etwa 0,2mm, liegt.

10

25. Halbleiterbauelement nach einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Rückkontaktschicht (30) in der Größenordnung von 0,1-1µm liegt.

15

26. Halbleiterbauelement nach einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass der Hauptbestandteil der Rückkontaktschicht (30) Molybdän ist.

20

27. Halbleiterbauelement nach einem oder mehreren der Ansprüche 17 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Rückkontaktschicht (30) zur Haftungsverbesserung bis zu 20 Gew.% Gallium enthält.

25

28. Halbleiterbauelement nach einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass die I-III-VI-Verbindungshalbleiterschicht (60) aus einer Verbindung aus der Gruppe der Kupferindiumsulfide, Kupferindiumdiselenide, Kupferindiumgalliumsulfide oder Kupferindiumgalliumdiselenide besteht.

30

AC SCG 5301 PTEP

27

29. Halbleiterbauelement nach einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der I-III-VI-Verbindungshalbleiterschicht (50) in der Größenordnung von 1-3µm liegt.
- 5
30. Halbleiterbauelement nach einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass das Halbleiterbauelement (11) oberhalb der I-III-VI-Verbindungshalbleiterschicht (60) eine Bufferschicht aufweist.
- 10
31. Halbleiterbauelement nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass die Bufferschicht aus einem Material der Gruppe CdS, ZnS, ZnSe, ZnO, Indiumselenverbindungen oder Indiumschwefelverbindungen besteht.
- 15
32. Halbleiterbauelement nach einem oder beiden der Ansprüche 30 und 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Bufferschicht in der Größenordnung von 20-200nm liegt.
- 20
33. Halbleiterbauelement nach einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass das Halbleiterbauelement oberhalb der I-III-VI-Verbindungshalbleiterschicht (60) eine hochohmige und eine niedrigohmige ZnO-Schicht aufweist.
- 25
34. Halbleiterbauelement nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der hochohmigen Schicht in der Größenordnung von 10-100nm liegt.
- 30

AC SCG 5301 PTEP

28

35. Halbleiterbauelement nach einem oder beiden der Ansprüche 33 und 34, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der niedrigohmigen ZnO-Schicht in der Größenordnung von 0,1-2µm liegt.

5

36. Halbleiterbauelement nach einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 35, dadurch gekennzeichnet, dass das Halbleiterbauelement (11) mit einem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20 hergestellt wurde.

10

37. Verfahren zur Herstellung einer Solarzelle mit integrierten kugel- oder kornförmigen Halbleiterbauelementen, gekennzeichnet durch folgende Merkmale:

15

- Einbringen von mehreren kugel- oder kornförmigen Halbleiterbauelementen (11) in eine isolierende Trägerschicht (70), wobei die Halbleiterbauelemente (11) wenigstens auf einer Seite der Trägerschicht aus der Oberfläche der Trägerschicht herausragen, und die Halbleiterbauelemente (11) jeweils aus einem kugel- oder kornförmigen Substratkern (20) bestehen, der wenigstens mit einer leitenden Rückkontaktschicht (30) und einer I-III-VI-Verbindungshalbleiterschicht (60) beschichtet ist;
- Abtragen von Teilen der Halbleiterbauelemente (11) auf einer Seite der Trägerschicht (10), so dass eine Fläche der leitenden Rückkontaktschicht (30) der Halbleiterbauelemente (11) freigelegt ist;
- Aufbringen einer Rückkontaktschicht (80) auf die Seite der Trägerschicht (10), auf welcher Teile der Halbleiterbauelemente (11) abgetragen sind; und

20

25

30

- Aufbringen einer Vorderkontaktschicht (90) auf die Seite der Trägerschicht (10), auf der keine Halbleiterbauelemente (11) abgetragen sind.

- 5     38. Verfahren nach Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, dass neben Teilen der Halbleiterbauelemente (11) ein Teil der Trägerschicht (10) abgetragen wird.
- 10    39. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 37 und 38, dadurch gekennzeichnet, dass neben der Vorderkontaktschicht (40) und der Rückkontaktschicht (50) weitere Funktionsschichten abgeschieden werden.
- 15    40. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 37 bis 39, dadurch gekennzeichnet, dass die Halbleiterbauelemente (11) durch Streuen, Stäuben und/oder Drucken auf die Trägerschicht (70) aufgebracht und danach in die Trägerschicht eingebracht werden.
- 20    41. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 37 bis 40, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerschicht (70) eine Matrix mit Aussparungen ist, in welche die Halbleiterbauelemente (11) eingebracht werden.
- 25    42. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 37 bis 41, dadurch gekennzeichnet, dass die Halbleiterbauelemente (11) durch einen Erwärmungs- und/oder Pressvorgang in die Trägerschicht (70) eingebracht werden.
- 30

AC SCG 5301 PTEP

30

43. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 37 bis 42, dadurch gekennzeichnet, dass das Abtragen der Halbleiterbauelemente (11) und/oder der Trägerschicht (70) durch Schleifen, Polieren, Ätzen, thermischen Energieeintrag und/oder photolithographische Prozesse erfolgt.
44. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 37 bis 43, dadurch gekennzeichnet, dass die Rückkontaktschicht (80) und/oder die Vorderkontaktschicht (90) durch PVD- oder CVD-Verfahren oder andere an das Material der jeweiligen Schicht angepasste Verfahren abgeschieden werden.
45. Solarzelle mit integrierten kugel- oder kornförmigen Halbleiterbauelementen, dadurch gekennzeichnet, dass die Solarzelle wenigstens folgende Merkmale aufweist:
- eine isolierende Trägerschicht (70), in die kugel- oder kornförmige Halbleiterbauelemente (11) eingebracht sind, wobei die Halbleiterbauelemente (11) wenigstens auf einer Seite der Trägerschicht (70) aus der Schicht herausragen, und die Halbleiterbauelemente (11) jeweils aus einem kugel- oder kornförmigen Substratkern (20) bestehen, der wenigstens mit einer leitenden Rückkontaktschicht (30) und einem I-III-VI-Verbindungshalbleiter beschichtet ist,;
  - eine Rückkontaktschicht (80) auf einer Seite der Trägerschicht (10), wobei mehrere Halbleiterbauelemente (11) auf dieser Seite der Trägerschicht eine Fläche aufweisen, die frei von I-III-VI-Verbindungshalbleiter ist; und



AC SCG 5301 PTEP

31

- eine Vorderkontaktschicht (90) auf der Seite der Trägerschicht (70), auf welcher die Halbleiterbauelemente (11) keine Fläche aufweisen, die frei von I-III-VI-Verbindungshalbleiter ist.

5

46. Solarzelle nach Anspruch 45, dadurch gekennzeichnet, dass sie mit einem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 37 bis 44 hergestellt ist.

10

47. Solarzelle nach einem oder beiden der Ansprüche 45 und 46, dadurch gekennzeichnet, dass die isolierende Trägerschicht (70) aus einem thermoplastischen Material besteht.

15

48. Solarzelle nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 45 bis 47, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerschicht (10) aus einem Polymer aus der Gruppe der Epoxide, Polycarbonate, Polyester, Polyurethane, Polyacryle und/oder Polyimide besteht.

20

49. Solarzelle nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche 45 bis 48, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den kugel- oder kornförmigen Halbleiterbauelemente (11) um Halbleiterbauelemente nach einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 36 handelt.

25

50. Solarzelle nach einem oder mehreren der Ansprüche 45 bis 49, dadurch gekennzeichnet, dass die Halbleiterbauelemente (11) mit einem I-III-VI-Verbindungshalbleiter aus der Gruppe der Kupferindiumdiselenide, Kupferindiumdisulfide,

30

AC SCG 5301 PTEP

32

Kupferindiumgalliumdiselenide und  
Kupferindiumgalliumdiseleniddisulfide beschichtet sind.

51. Solarzelle nach einem oder mehreren der Ansprüche 45  
5 bis 50, dadurch gekennzeichnet, dass die  
Vorderkontaktschicht (90) aus einem leitenden Material  
besteht.
52. Solarzelle nach Anspruch 51, dadurch  
10 gekennzeichnet, dass die Vorderkontaktschicht  
(90) aus einem TCO (Transparent Conductive Oxide)  
besteht.
53. Solarzelle nach einem oder mehreren der Ansprüche 45 bis  
15 52, dadurch gekennzeichnet, dass die  
Rückkontaktschicht (80) aus einem leitenden Material  
besteht.
54. Solarzelle nach Anspruch 53, dadurch  
20 gekennzeichnet, dass die Rückkontaktschicht (80)  
aus einem Metall, einem TCO (Transparent Conductive  
Oxide) oder einem Polymer mit leitfähigen Partikeln  
besteht.
55. Solarzelle nach Anspruch 54, dadurch  
25 gekennzeichnet, dass die Rückkontaktschicht (80)  
aus einem Polymer aus der Gruppe der Epoxidharze,  
Polyurethane und/oder Polyimide mit leitfähigen  
30 Partikeln einer Gruppe aus Kohlenstoff, Indium, Nickel,  
Molybdän, Eisen, Nickelchrom, Silber, Aluminium  
und/oder entsprechenden Legierungen bzw. Oxiden  
besteht.

AC SCG 5301 PTEP

33

56. Solarzelle nach Anspruch 53, dadurch gekennzeichnet, dass die Rückkontaktschicht (80) aus einem intrinsischen leitfähigen Polymer besteht.

5

57. Solarzelle nach Anspruch 56, dadurch gekennzeichnet, dass die Rückkontaktschicht (80) aus einem Polymer aus der Gruppe der PANis besteht.

10

58. Solarzelle nach einem oder mehreren der Ansprüche 45 bis 57, dadurch gekennzeichnet, dass die Solarzelle neben der Vorderkontaktschicht (90) und der Rückkontaktschicht (80) weitere Funktionsschichten aufweist.

15

59. Photovoltaikmodul, dadurch gekennzeichnet, dass es wenigstens eine Solarzelle nach einem der mehreren der Ansprüche 45 bis 58 aufweist.

AC SCG 5301 PTEP

34

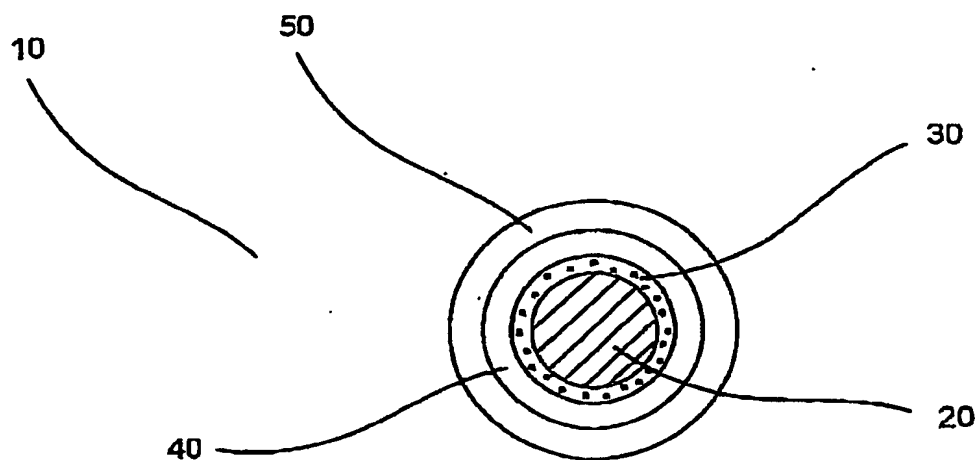
### Zusammenfassung:

Die Erfindung betrifft ein kugel- oder kornförmiges Halbleiterbauelement zur Verwendung in Solarzellen und ein Verfahren zur Herstellung dieses Halbleiterbauelementes. Die Erfindung betrifft ferner eine Solarzelle mit integrierten kugelförmigen Halbleiterbauelementen, ein Verfahren zur Herstellung dieser Solarzelle und ein Photovoltaikmodul mit wenigstens einer Solarzelle.

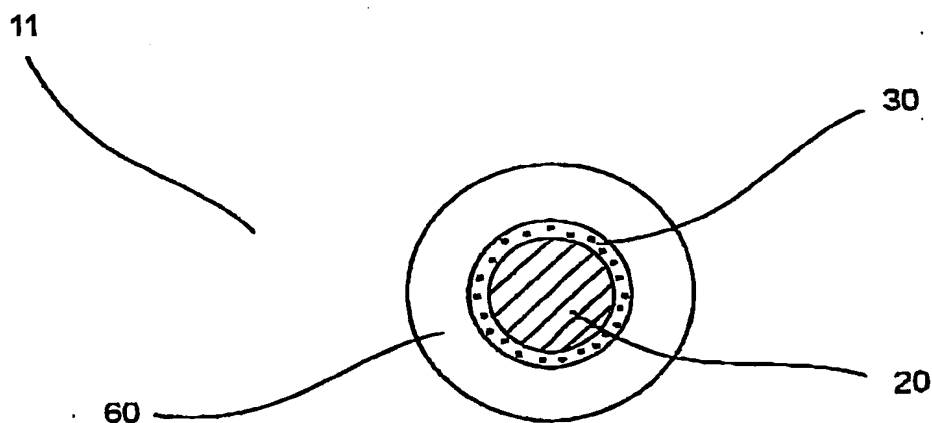
- 10 Das Halbleiterbauelement zeichnet sich dadurch aus, dass auf einem kugel- oder kornförmigen Substratkern eine Rückkontakt- und eine I-III-VI-Verbindungshalbleiterschicht abgeschieden sind. Der I-III-VI-Verbindungshalbleiter wird durch Aufbringen von Precursorschichten und eine anschließende
- ~~15 Selenisierung oder Sulfurisierung erzeugt. Mehrere der~~  
Halbleiterbauelemente werden zur Herstellung einer Solarzelle in eine Trägerschicht eingebracht werden, aus welcher sie auf wenigstens einer Seite herausragen. Die Trägerschicht wird auf einer Seite abgetragen, so dass die Rückkontaktschicht
- 20 der meisten Halbleiterbauelemente freigelegt ist. Diese Rückkontaktschicht kann in Kontakt mit einem Rückkontakt der Solarzelle gebracht werden, während auf der Seite der nicht bearbeiteten Halbleiterbauelemente ein Vorderkontakt aufgebracht wird.

25

1/2



(a)



(b)

Fig. 1

2/2

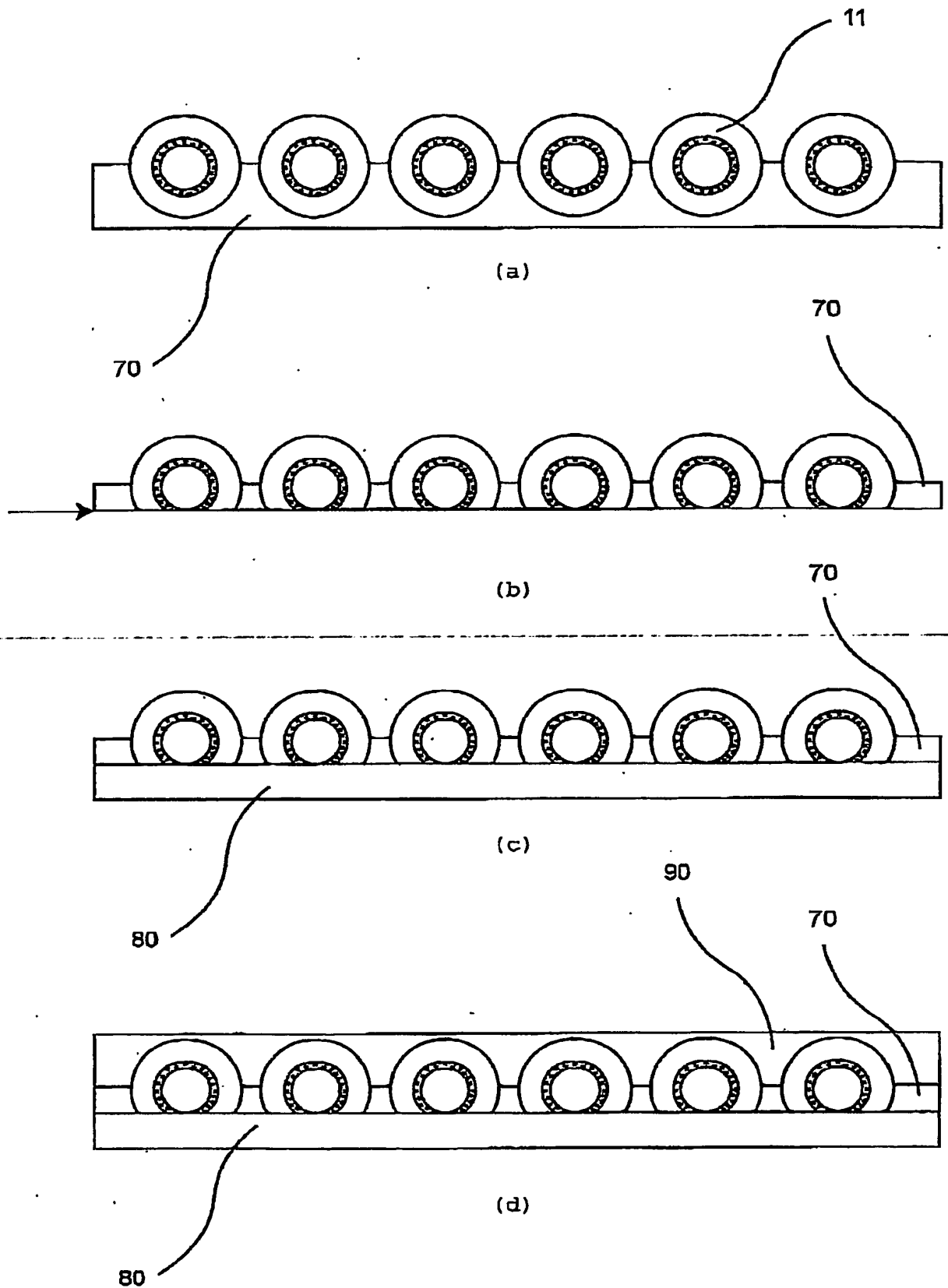


Fig. 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**